

TRANSLATION

(19) Japan Patent Office (JP)

(12) Official Gazette for Unexamined Patents (A)

(11) Kokai Patent No. Sho 58(1983)-22163

(51) Int. Cl. <sup>3</sup>	<u>Identification Codes</u>	<u>Internal File No.</u>
B 32 B 27/28	102	6921-4F
27/40		6921-4F
//B 64 B 1/02		7270-3D
1/40		7270-3D

Number of Inventions: 1

Request for Examination: Not Requested

(Total of 4 Pages)

(54) LAMINATE WITH GAS-BARRIER PERFORMANCE

(21) Application No. Sho 56(1981)-121292

(22) Filing Date: July 31, 1981

(72) Inventors: Makio Tokobi  
1625, Sakazawa, Kurashiki-shi

Takamori Okatani  
2-46, Umegaoka, Nagaokakyo-shi

(71) Applicant: Polymer Applied Technology Research Association  
5-21, Toranamon 2 chome, Minato-ku, Tokyo-to

(74) Agent: Patent Attorney Ko Honda

## Specification

### 1. Title of Invention

#### LAMINATE WITH GAS-BARRIER PERFORMANCE

### 2. Scope of Patent Claim

A laminate with excellent gas-barrier performance, which is made by lamination of an ethylene-vinyl alcohol copolymer and polyurethane having a soft segment content of 50 wt% or more.

### 3. Detailed Explanation of Invention

This invention pertains to a laminate comprising ethylene-vinyl alcohol copolymer and polyurethane, its purpose being to present 1 of the structural components used to produce high-performance composite membranes with marked barrier performance to helium, high weather resistance, high strength, etc.

Development of large, lightweight transportation equipment, including dirigibles, balloons, etc., has been studied recently from the point of resource conservation and energy conservation. Moreover, as a result of the progress that has been made in polymer chemistry, there is a demand for development of laminated films with different properties in a variety of fields. These films are made by lamination of different materials with excellent properties. Composite films with the aforementioned properties are useful for the aforementioned laminates, and they can also be used as a structural component of resource-saving and energy-saving equipment.

Of these many properties, gas-barrier performance is particularly important. There are a variety of materials known to have excellent oxygen-barrier performance and vinyl alcohol polymers show the best oxygen-barrier performance. However, a disadvantage of these polymers is the fact that this gas permeation coefficient is very dependent on temperature. Nevertheless, ethylene-vinyl alcohol copolymers of vinyl alcohol copolymerized with ethylene have low humidity dependency and excellent gas-barrier performance. They therefore are an optimum material.

As a result of investigating gas-barrier performance of various types of plastic materials, including ethylene-vinyl alcohol copolymers, to helium, the inventors showed that the amount of helium gas

permeation (units:  $\text{cc/m}^2 \cdot 24 \text{ hr} \cdot \text{atm}/25^\circ\text{C} \cdot 20 \mu$ ) of ethylene-vinyl alcohol copolymer film (ethylene content of 33 molar%, degree of saponification of 99.5 molar%) is 200, while that of low-density polyethylene film is 39,500 and that of polyethylene terephthalate film is 4,000, with the gas-barrier performance of the copolymer film to helium being extremely good.

Nevertheless, this type of ethylene-vinyl alcohol copolymer with excellent gas-barrier performance has poor adhesion with materials that are extremely weather resistant. Consequently, it is difficult to obtain a material with both gas-barrier performance and weather resistance by direct lamination of the 2 materials and therefore, the inventors performed studies in order to solve these problems. As a result, they completed this invention upon discovering that a laminate of ethylene-vinyl alcohol copolymer and a specific polyurethane has very good adhesion with various types of weather-resistant materials. Furthermore, laminates of ethylene-vinyl alcohol copolymer and polyurethane laminate have never been used before.

That is, this invention is a laminate with superior gas-barrier performance, which is obtained by lamination of an ethylene-vinyl alcohol copolymer and a polyurethane with a soft segment content of 50 wt% or higher.

The polyurethane used in this invention is (illegible) or solvent soluble. This type of polyurethane normally comprises the 3 components of diisocyanate, low-molecular-weight diol (and/or low-molecular weight diamine), and polymer diol, or depending on the case, comprises only the first 2 components. The polyurethane used in this invention comprises the aforementioned 3 components. Moreover, of these 3 components, the polymer diol component makes polyurethane soft, while the diisocyanate and low-molecular-weight diol (and/or low-molecular-weight diamine) make polymers relatively hard. The soft segment in this invention is the polymer diol component in the polyurethane molecules, while the hard segment is the part comprising diisocyanate and low-molecular-weight diol (and/or low-molecular-weight diamine). Moreover, the soft segment content is the wt% of polymer diol in said polyurethane, while the wt% of diisocyanate, low-molecular weight diol, etc., is the hard segment content. Consequently, the part other than the soft segment is the hard segment. The content of these structural components in the polyurethane molecules can be determined by analytical methods including nuclear magnetic resonance (NMR), etc., and therefore, the soft segment content can be determined. If the soft segment content of the polyurethane is less than 50 wt%, adhesion with the ethylene-vinyl alcohol copolymer will be insufficient.

Moreover, polyurethane with a high soft-segment content has insufficient cohesive force as an adhesive, and therefore, the hard segment content should be 15% or higher. Molecular weight of the component comprising the soft segment should be 400~5,000, particularly 600~3,000. Examples are polyether diols, including polyethylene glycol, polypropylene glycol, polytetramethylene glycol, etc., polyester diols, including polycaprolactone, polyethylene propylene adipate, etc., and polycarbonate diols, including polyhexamethylene carbonate, etc. Of these, polyether diols and polycarbonate diols are excellent in terms of hydrolysis resistance and alkali-decomposition resistance of the polyurethane, and polyester diols and polycarbonate diols are excellent in terms of weather resistance and adhesive strength. Any of these can be used for the purpose of this invention.

The hard segment can be diphenyl methane diisocyanate, tolylene diisocyanate, hydrogenated diphenyl methane diisocyanate, xylylene diisocyanate, isophorone diisocyanate, etc. Hydrogenated diphenyl methane diisocyanate, xylylene diisocyanate, and isophorone diisocyanate are suited to the purpose of this invention because they improve weather resistance of the polyurethane. Moreover, mixtures of these diisocyanates can also be used. In addition, ethylene glycol, dihydroxyethyl benzene, butanediol, propylene glycol, ethylene diamine, diaminodiphenyl methane, etc, and other low-molecular-weight diols and low-weight molecular diamines can be used as a component of the hard segment. Furthermore, when a diamine is used, a polyurethane urea forms, and these are also contained in the polyurethane of this invention.

The polyurethane in this invention can be produced by conventional methods, such as solution polymerization, block polymerization, etc. Said polyurethane can be fed to the lamination process in solution form, but it is preferred that it be fed to the process whereby it is laminated with the ethylene-vinyl alcohol copolymer in a state in which hot molding is possible.

There are no special restrictions to the method used for lamination of the ethylene-vinyl alcohol copolymer and polyurethane in this invention, and coextrusion, colamination, coating, etc., can be used. Of these, coextrusion is the most efficient.

The ethylene-vinyl copolymer used in this invention was obtained by saponification of a copolymer of ethylene and vinyl acetate. It is preferred that the ethylene content of this copolymer be

within a range of 5 to 50 molar%, and 10 molar% or less vinyl acetate units should remain. It can also contain copolymer components other than the ethylene and the vinyl acetate.

Extrusion, etc., can be used to produce the laminate of this invention. Moreover, the laminate can be as thick as necessary. The laminate structure can be a 2-layered structure of ethylene-vinyl alcohol copolymer and polyurethane, or it can be a 3-layered film or sheet of ethylene-vinyl alcohol copolymer as the middle layer with polyurethane laminated on the front and back.

The laminate of this invention has good adhesion with materials that are polar and it can be used for a variety of purposes as an adhesive with a polar material. In particular, laminated sheets with the laminate of this invention as the middle layer, polyvinyl fluoride film whose surface has been activated as the surface layer, and a strong material, such as a polyamide woven or a polyethylene terephthalate woven, as the back layer is very useful as a lightweight composite material that has high weather resistance, strength, and gas-barrier performance.

This invention will now be explained with examples. However, this invention is not limited to these examples.

#### Example 1

Polyurethane was obtained by copolymerization of 56 wt% poly-ε-caprolactone, 28 wt% methylene bis-phenyl diisocyanate, and 16 wt% dihydroxyethyl benzene, with dimethyl formamide as the solvent. The polyurethane that was obtained had a soft segment ratio of 56 wt%. A polyurethane sheet was made by casting the polymer solution on a glass sheet.

Next, said polyurethane sheet and an ethylene-vinyl alcohol copolymer (Kuraray Co., Ltd., Eval F) sheet were hot pressed at 210°C to obtain a laminate. Peeling strength of the laminate as determined by the T-type peeling test was 3.3 kg/15 mm.

#### Examples 2-4, Comparative Examples 1 and 2

Peeling strength of laminates obtained under the same conditions as in Example 1, with the exception that the copolymer composition of the polyurethane was varied, was determined. The results are shown in Table 1.

Table 1

	Polyurethane copolymer composition	Soft segment wt%	Peeling strength kg/15mm
Example 2	PC(56), MDI(28), BHEB (16)	56	1.5
3	PCL(58), H <sub>12</sub> MDI(30), BHEB(12)	58	2.9
4	PCL(63),H <sub>12</sub> MDI(24), BHEB(13)	65	1.2
Comparative Example 1	PCL(40),MDI(49), EG(11)	40	0.5
2	PCL(32),MDI(55), EG(3)	32	0.5

Note: The figures in parenthesis represent wt%.

PC: Polycarbonate (Sumitomo Baierun; Teismohen 2020-E)

PCL: Poly-ε-caprolactone (Example 3: Dainippon Inc., Co., Ltd., PolyLite OD-X2115;

Example 4, Comparative Examples 1, 2: Dainippon Inc., PolyLite F )

MDI: Methylene bis-phenyl diisocyanate ( Nihon Polyurethane; Mirionate MT)

H<sub>12</sub>MDI: Hydrogenated MDI (Sumitomo Baierun; Tesmodure W)

DEHEB: Dihydroxyethyl benzene (Ihara Chemical; Ihara Kuramine H)

EG: Ethylene glycol

### Examples 5-10

A laminate of an ethylene-vinyl alcohol copolymer (Kuraray Co., Ltd., Eval F) sheet as the first layer, the polyurethane sheet obtained in Example 1 or 2 as the second layer, and polyvinyl fluoride film (Dupont Co., Ltd., Tedlar-100 BG 300 C), polyaramide woven (Dupont Co., Ltd., Kevlar 29), or polyethylene terephthalate film (Daiyahoiru Co., Ltd, Daiyahoiru) as the third layer was made by hot pressing at 220°C. Peeling strength was determined. The results are shown in Table 2.

Table 2

Example	Laminate structural details	Peeling strength (kg/15 mm)
5	Eval 1 polyurethane sheet (1) 1 Tedlar	Cracked on Tedlar side
6	Eval 1 polyurethane sheet (1) 1 Kevlar	1.8
7	Eval 1 polyurethane sheet (1) 1 Daiyahoiru	1.6
8	Eval 1 polyurethane sheet (2) 1 Tedlar	Cracked on Tedlar side
9	Eval 1 polyurethane sheet (2) 1 Tedlar	2.1
10	Eval 1 polyurethane sheet (2) 1 Daiyahoiru	1.0

Note: (1): obtained in Example 1, (2): obtained in Example 2.

Note: (1): Obtained in Example 1 (2): Obtained in Example 2

### Comparative Example 3~5

A laminate of an ethylene vinyl alcohol copolymer (Kuraray, Eval F) sheet, and polyvinyl fluoride film (Dupont, Tedlar-100 BG 500 T), polyaramide fiber non-woven (Dupont, Kevlar 29), or polyethylene terephthalate film (Daiyahoiru Co., Ltd., Daiyahoiru) was hot pressed at 220°C and peeling strength of the laminate and helium gas permeation were determined. The results are shown in Table 5.

Table 3

Comparative example	Laminate	Peeling strength (kg/15 mm)	Helium gas permeation (CC/cm <sup>2</sup> · 24 hr · atm/35°C · 40 μ)
3	Eval I Tedlar	1.5	570
4	Eval I Kevlar	1.4	650
5	Eval I Daihahoiru	0.2	600



HARNESS, DICKEY &amp; PIERCE

..... (AUTO) .....

THE FOLLOWING FILE(S) ERASED

FILE	FILE TYPE	OPTION	TEL NO.	PAGE	RESULT
094	TRANSMISSION		915039686494	09	OK

.....  
ERRORS

1) HANG UP OR LINE FAIL      2) BUSY      3) NO ANSWER      4) NO FACSIMILE CONNECTION

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—22163

⑪ Int. Cl. <sup>3</sup>	識別記号	庁内整理番号	⑬ 公開 昭和58年(1983)2月9日
B 32 B 27/28	1 0 2	6921—4F	
27/40		6921—4F	発明の数 1
// B 64 B 1/02		7270—3D	審査請求 未請求
1/40		7270—3D	

(全 4 頁)

⑭ ガスバリアー性積層物

⑯ 発明者 岡谷卓司

長岡京市梅が丘2-46

⑰ 特 願 昭56—121292

⑰ 出 願 人 高分子応用技術研究組合

⑱ 出 願 昭56(1981)7月31日

東京都港区虎ノ門二丁目5番21

⑲ 発明者 床尾万喜雄

号

倉敷市酒津1625

⑳ 代理人 弁理士 本多堅

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

ガスバリアー性積層物

## 2. 特許請求の範囲

エチレン・ビニルアルコール共重合体とソフトセグメントの含有率が50重量%以上のポリウレタンとを積層してなるガスバリアー性の優れた積層物。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明はエチレン・ビニルアルコール共重合体およびポリウレタンからなる積層物に関するもので、ヘリウムに対する著しいバリアー性、高耐熱性、高強度などの各種性質を兼ね備えた高性能な複合膜を作製する場合その一部構成成分を提供することを目的とするものである。

最近、省資源、省エネルギーの見地から飛行船、気球などの大型軽気球送搬機の開発が検討されている。しかし、高分子化学の進歩により、それぞれ優れた特性を有する素材を積層することにより、これらの分野に使用する場合に要求される

各種の性能を兼ね備えた積層膜の開発が望まれている。尚かつ、性能を有する複合膜は上記目的の外、一般の省資源、省エネルギー機器の構成部分としても有用であると考えられる。

上記諸性質の中、ガスバリアー性は特に重要な要件となる。従来主として酸素バリアー性が優れた材質が各種知られており、ビニルアルコール系ポリマーが最も優れているが、ガス透過係数の温度依存性が大きい点が一般に該ポリマーの欠点である。しかし、エチレンと共重合せしめたエチレン・ビニルアルコール共重合体は温度依存性が低く、且つバリアー性も優れているため最適な材質と考えられる。

本発明者等はこれも含めた各種プラスチック材料のヘリウムガスバリアー性を検討した結果、エチレン・ビニルアルコール共重合体フィルム(エチレン含有率33モル%、ケン化度99.5モル%)のヘリウムガス透過量(単位: cc/m<sup>2</sup>・24hr・atm/25℃・20μ)は200であり、これに対し低密度ポリエチレンフィルム39,500、ポリエチレンテレフタ

トフィルム4000であり、該共重合体のバリアー性は、リウムについても著しく優れていることが明らかとなつた。

しかしながら、このように優れたガスバリアー性を有するエチレン・ビニルアルコール共重合体は、一般に耐熱性を有する材料との接着性は極めて不十分である。従つて両者を直接積層することにより、ガスバリアー性及び耐熱性を兼ねた材料を得ることは困難であるので、本発明者等はこれらの点を解決することを目的として検討をしたところエチレン・ビニルアルコール共重合体と特定のポリウレタンの積層物は各種の耐熱性材料との接着性に極めて優れていることを見出し、本発明に到達した。尚従来エチレン・ビニルアルコール共重合体とポリウレタンとの積層物は試みられていない。

すなわち本発明はエチレン・ビニルアルコール共重合体とソフトセグメントの含有率が50重量%以上のポリウレタンとを積層してなるガスバリアー性の優れた積層物である。

ト以外の部分はハードセグメントとなる。ポリウレタン分子中のこれらの構成成分の含有率は例えば核磁気共鳴スペクトル(NMR)などの分析方法により定量することが可能であり、従つてソフトセグメントの含有率も決定しうる。

ポリウレタンに含まれるソフトセグメント含有率が50重量%未満ではエチレン・ビニルアルコール共重合体との接着性が不十分となる。またソフトセグメントの含有率が高いポリウレタンは接着剤としての機能力が不足するのでハードセグメント含有率は15%以上が望ましい。ソフトセグメントとなる成分の分子量は400~5000が好ましく、特に600~3000が好適である。例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどのポリエーテルジオール類、ポリカプロラクトン、ポリエチレンプロピレンアジバートなどのポリエステルジオール類、ポリヘキサメチレンカーボネートなどのポリカーボネートジオール類等である。これらのうち、ポリエーテルジオール類、ポリカーボネー

本発明で用いられるポリウレタンは耐熱可能ないは耐熱可能のものである。このようなポリウレタンは通常ジイソシアネート、低分子ジオール(および/または低分子ジアミン)およびポリマージオールの3成分からなり、場合によつては前2者のみからなるものもある。本発明が適用されるポリウレタンはこの3者より構成されたものである。しかしてこの3者のうちポリマージオール部分はポリウレタンに柔軟性を賦与している部分であり、ジイソシアネートおよび低分子ジオール(および/または低分子ジアミン)はポリマーに比較的硬い性質を賦与している。本発明においてソフトセグメントとはポリウレタン分子中のポリマージオール部分をいい、ハードセグメントとはジイソシアネート、低分子ジオール(および/または低分子ジアミン)よりなる部分をいう。またソフトセグメントの含有率とは該ポリウレタン中のポリマージオールの重量%をいい、ジイソシアネート、低分子ジオール等の重量%をハードセグメントの含有率という。従つて、ソフトセグメン

トジオール類はポリウレタンの耐加水分解性、耐アルカリ分解性などの点で優れ、ポリエステルジオール類およびポリカーボネート類は耐熱性および接着力の点で優れており、何れも本発明の目的に適している。

ハードセグメントは例えば、ジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、水添ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等がある。特に水添ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートはポリウレタンの耐熱性を高め本発明の目的に適している。またこれらのジイソシアネートを配合して使用することもできる。その他にエチレングリコール、ジヒドロキシエチルベンゼン、ブタンジオール、プロピレングリコール、エチレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン等の低分子量ジオール或いは低分子量ジアミン<sup>レ</sup>ハードセグメントの成分として使用される。尚ジアミンを使用した場合はポリウレタン原料と

なるが、本発明ではこれらもポリウレタンに含めている。

本発明で用いられるポリウレタンは、溶液重合法、塊状重合法などの従来公知の方法で製造することが出来る。該ポリウレタンは溶液状で積層に供することも可能ではあるが、好ましくは熱成形し得る形態でエチレン・ビニルアルコール共重合体との積層に供するのが良い。

本発明でエチレン・ビニルアルコール共重合体とポリウレタンとを積層する方法はとくに制限されるものではなく、共押出法、押出ラミネート法、コーティング法などが採用可能である。その中でも共押出法がもつとも有利に使用出来る。

本発明に使用するエチレン・ビニルアルコール共重合体は、エチレンと酢酸ビニルを共重合したポリマーをケン化して得られたもので、エチレン含有率は5～50モル％の範囲が好ましく、また酢酸ビニル単位は10モル％以下残存してもよい。その他、エチレン及び酢酸ビニル以外の共重合成分が含まれてもよい。

#### 実施例1

ポリ-ε-カプロラクトン56重量％、メチレンビスフェニルジイソシアネート28重量％、ジヒドロキシエチルベンゼン16重量％をジメチルホルムアミドを溶媒として共重合することによつてポリウレタンを得た。得られたポリウレタンは、ソフトセグメントの割合が56重量％であつた。ポリマー溶液をガラス板上にてキャストイングすることによりポリウレタンシートを得た。

ついで、該ポリウレタンシートとエチレンビニルアルコール共重合体(錦クラレ製、エパールF)シートとを210℃のホットプレスで加工して積層物を得た。T型剝離試験により積層物の剝離強度を測定した結果、5.3kg/15mmであつた。

実施例2～4、比較例1、2

ポリウレタンの共重合組成を変えた以外は実施例1と同じ条件で得られた積層物について剝離強度を測定した。結果を表-1に示す。

本発明の積層物の製造法は共押出法他公知の方法が使用できる。またこれらの積層物は使用目的により層の厚さとすることが出来る。また積層物の構成はエチレン・ビニルアルコール共重合体とポリウレタンとの2層のみならず、エチレン・ビニルアルコール共重合体を中間層とし、表面にポリウレタンを積層した3層フィルムまたはシートとすることもできる。

本発明の積層物は極性を有する材質との接着性が良好で、極性材料との接着物は多くの用途に使用し得る。特に本発明の積層物を中間層とし、表面活性化されたポリフッ化ビニルフィルムを表面層とし、高強力材例えば、ポリアミド繊維織物あるいはポリエチレンテレフタレート繊維織物を裏面層とする積層シートは高耐候性、高強力、高ガスバリアー性且つ軽量の複合材料として極めて有用である。

以下実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、これらの実施例は何ら本発明を限定するものではない。

表 - 1

	ポリウレタンの共重合組成	ソフトセグメントの割合	
		重量%	kg/15mm
2	PC(56), MDI(28), BHEB(16)	56	1.5
3	PCL(58), H <sub>12</sub> MDI(30), BHEB(12)	58	2.9
4	PCL(65), H <sub>12</sub> MDI(24), BHEB(15)	65	1.2
比較例1	PCL(40), MDI(49), EG(11)	40	0.3
2	PCL(32), MDI(55), EG(13)	32	0.5

(注) (1)内の数字は重量％を表わす

PC; ポリカーボネイト(住友バイエルン ティスモハン2020-E)

PCL; ポリεカプロラクトン(実施例3:大日本インキ ポリライトOD-X 2155  
実施例4、比較例1、2:大日本インキ ポリライトF)

MDI; メチレンビスフェニルジイソシアネート(日本ポリウレタン;ミリオネートMT)

H<sub>12</sub>MDI; 水添MDI(住友バイエルン ティスモジュールW)

BHEB; ジヒドロキシエチルベンゼン(イハ

ラケミカル イハラキユウミン社)

EG: エチレングリコール

## 実施例5~10

エチレン・ビニルアルコール共重合体(糊クラレ製、エパールド)シートを第一層、実施例1または2で得られたポリウレタンシートを第二層、ポリフッ化ビニルフィルム(デュボン社製テドラー100BG300T)、ポリアラミド繊維織物(デュボン社製ケブラー29)またはポリエチレンテレフタレートフィルム(ダイヤホイル社製ダイヤホイル)を第三層とする積層物を220℃のホットプレスで作成し、その剝離強度を測定した。結果を表-2に示す。

表 - 2

実施例	積層物構成内容	質量(475mm)
5	エパールド1ポリウレタンシート(1)1テドラー	テドラー側材破
6	エパールド1ポリウレタンシート(1)1ケブラー	1.8
7	エパールド1ポリウレタンシート(1)1ダイヤホイル	1.6
8	エパールド1ポリウレタンシート(2)1テドラー	テドラー側材破
9	エパールド1ポリウレタンシート(2)1ケブラー	2.1
10	エパールド1ポリウレタンシート(2)1ダイヤホイル	1.0

(注) (1): 実施例1で得られたもの

(2): \* 2 \*

## 比較例3~5

エチレン・ビニルアルコール共重合体(糊クラレ製、エパールド)シートとポリフッ化ビニルフィルム(デュボン社製、テドラー100BG300T)、ポリアラミド繊維織物(デュボン社製、ケブラー29)またはポリエチレンテレフタレートフィルム(ダイヤホイル社製、ダイヤホイル)との積層物を220℃のホットプレスで作成し、該積層物の剝離試験及びヘリウムガス透過量の測定を行なった。結果を表-3に示す。

表 - 3

比較例	積層物	剝離強度(475mm)	ヘリウムガス透過量 (10 <sup>-2</sup> cc・cm/24hr. atm/35℃・40μ)
3	エパールド1テドラー	1.5	570
4	エパールド1ケブラー	1.4	650
5	エパールド1ダイヤホイル	0.2	600

特許出願人 高分子応用技術研究組合

代理人 弁理士 本 多 肇